(二)特斯出版公開番号 (Y) ধ 松松 噩 (E) 公 (16) 日本四本田(bl)

**序開2000-206694** (P2000-206694A)

ţ<sup>:.</sup> :

1-1-1-(本本) (43)公閒日 平成12年7月28日(2000.7.28) 2H025 602R 601 5 0 1 7/038 7/033 7/004 H 0 1 L 21/30 G 0 3 F

> 601 501

(51) Int CL. G03F

7/033 7,838 7/004

H01L 21/027

容登開状 未請求 耐水項の数9 〇L (全11頁)

## (54) [免明の名称] キガ型アジスト組成物

(21) (要約)

【吸題】 ArFエキシマレーザー光に対して透明性が あく、高解優性を有するとともに、勝鬨がなく、かつ斯 面形状が垂直なレジストパターンを与える化学増橋型の ネガ型レジスト組成物を提供する。

(A) 放射線の照射により酸を発生する 化合物と、(B)酸により脱水してエステルを形成する ことによりアルカリ不容性となる樹脂とを含有してなる ネガ型レジスト組成物とする。 【解决手段】

を作業状の範囲

てエステルを形成しうる2種の官館基を有し、これが敵 (A) 放射線の照射により数を発生する 不容性となる協脂を用いたことを特徴とするネガ型レジ を含有するアルカリ現像可能なネガ型レジスト組成物に により脱水してエステルを形成することによりアルカリ 比合物と、(B) 敬によりアルカリ不辞性になる樹脂と おいて、(B)成分として、分子内に、たがいに反応し 翻水項1]

[請求項2] (B) 成分が、他脂主骨格の匈頃に、ヒ エステル基の少なくとも一方とを有する樹脂である腓水 ドロキシアルキル基と、カルボキシル茲及びカルボン酸 項1配報のネガ型レジスト組成物。

ル設アルキルエステルの中から選ばれる少なくとも1種 【翻求項3】 (B) 成分が、a・(ヒドロキシアルキ ル) アクリル敵及びa. (ヒドロキシアルキル) アクリ のモノマーの重合体である精水項2記載のネガ型レジス

である。

ル) アクリル敬との・ (ヒドロキシアルキル) アクリル 酸アルキルエステルとの共宜合体である間求項 3 記載の [請求項4] (B) 成分が、a・(ヒドロキシアルキ ネガ型レジスト組成物。

20

も1種のモノマーと、 (b) 他のエチレン性不飽和カル [開求項5] (B) 成分が、(a) a - (ヒドロキン アクリル酸アルキルエステルの中から遊ばれる少なくと ボン酸及びエチレン性不飽物カルボン酸エステルの中か ら遊ばれる少なくとも 1 極のモノマーとの共紅合体であ アルキル) アクリル酸及びa - (ヒドロキシアルキル) 5請求項2配載のネガ型レジスト組成物。 【請求項6】 (b) 成分が、アクリル酸、メタクリル **数、アクリル粒アルキルエステル及びメタクリル粒アル** キルエステルの中から遊ばれる少なくとも1程である精 **収項5配頼のネガ型レジスト組成物。** 

2

|請求項7| さらに、(C)成分として架協剤を含有 してなる請求項1ないし6のいずれかに記載のネガ型レ ジスト組成物。 (C) 成分が、ヒドロキシル茲又はヒド ヒドロキシメチル基又は低級アルコキシメチル基で置換 されたアミンの中から遊ばれる少なくとも1種である餅 ロキシアルキル基あるいはその両方を有する脂肪族環状 **段化水梨、その含酸溶肪導体及びアミノ基の水薬原子が** 状項7配数のネガ型レジスト組成物。 [開水項8]

[請求項9] (C) 成分がテトラキスアルコキシメチ **ルグリコールウリルである結求項 8 配破のネガ型レジス** 

[発明の詳細な説明] 人祖成物。

8 シャレーザー光に対して透明性が高く、高解像性を有す 発明の属する技術分野】本発明は、新規な化学増幅型 のネガ型レジスト組成物、さらに詳しくは、ArFエキ

第3333卷, 第417~424ページ (1998

年)] が提案されている。

**もわかもに、
弱質がなく、
ぐし
及
回筋
状
が
問情
な
フ
ツ
メ** トパターンを与えるネガ型レジスト組成物に関するもの

特別2000-206694

3

[0002]

ラミン樹脂や尿素樹脂などのアミノ樹脂との組合せを露 光部がアルカリ不裕性となるための基本成分として含む ルカリで路路した、ネガ型のペターンを形成させるもの [従来の技術] これまで、敵狢生剤とノボラック協闘や ポリヒドロキシスチレンなどのアルカリ可称体強幅とメ 特公平8-3635号公領など)。このようなネガ盟レ 鴛光部分をアルカリ不溶性に変化させ、未銭光部分をア ジストは、放射線の照射により生じた酸の作用により、 化学増幅型のネガ型レジストは知られている(例えば、 アルカリ可溶性樹脂とアミノᇦ脂が架協反応を起こし、 9

[0003] このような敏発生剤とアルカリ可俗性樹脂 とアミノ樹脂との組合せからなる化学増幅型のネガ型レ ジストは、 1 微やK r F H キツをレーザー先(2 4 8 n m)を光顔とするプロセスには十分使用しうるが、近年 半導体索子の高塩積化に対応すべく問題されたAFF用 のレジストとしては、必ずしも簡屈しうるものとはいえ

ては、これまで、例えば(1)6・メチレン・ビシクロ [2.2.1] - 2 - ヘプタンとマレイン位との共団合 **歴状多価アルコールからなる架幅剤と磁発生剤を配合し** [0004] ところで、ArF用ネガ型レジストについ 存わせっし、トフノン程部なの不力のセテボキツラ場や エステル化したものを基材協脂成分とし、これに脂肪炭 たAFF用ネガ型レジスト【「ジャーナル・オブ・フォ Photopolym. Sci. Tech. ) j. 類1 トポリヤー・サイエンス・アンド・テクノロジー()。 0巻、類4号、類579~584ページ (1997

有環状炭化水素基をエステル部分に有するアクリル酸エ 同様な架協剤と酸路生剤を配合したAFF用ネガ型レジ 年)】、(2) エポキシ基含有環状炭化水粧基をエステ ル部分に有するアクリル数エステルとカルポキシル基含 ステルとの共
国合体を
基材
専問
成分とし、
これに
上記と エステル部分に有するアクリル酸エステルとの共瓜合体 を基材樹脂成分とし、これに上配と同様な架協剤と数略 スト [「ジャーナル・オブ・フォトポリレー・サイエン m. Sci. Tech.) 1, 第11卷, 第3号, 第5 01~512ページ (1998年) ]、 (3) ヒドロキ シル基含有頃状段化水業基をエステル部分に有するアク リル酸エステルとカルボキシル猛含有取状酸化水繁點を Advances in Resist Techno logy and Processing XIVJ. ス・アンド・テクノロジー(J. Photopoly 生剤を配合したAFF用ネガ型レジスト [「SPIE \$

-2-

水砼基が残存するため、これらがアルカリ現像時に膨潤 テル結合の結果、ネガ型のパターンを形成しうるもの し、丸みを帯びたレジストパターン形状となるという欠 の、概光部分の未栄養のカラボキシラ組やアルコーラ在 の存在下に架橋剤と基材樹脂成分とのエステル又はエー ジストにおいては、A r F エキシケフーザー光により似 【0006】しかしながら、このような組成のポガ型フ

性が高く、高解像性を有するとともに、影問がなく、か なされたものである。 型のネガ型フジスト組成物を点供することを目的として **し断面形状が短値なレジストパターンを与える化学増幅** 事情のもとで、A r F エキシャフーガー光に対して透明 【殆明が解決しようとする課題】本発明は、このような 20

により、相間中に未反応のアルカリ性未酸基、カルボキ として、分子内に、たがいに反応してエステルを形成し **溶性になる樹脂とを含有する組成物において、上配樹脂** を完成するに至った。 を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明 た、影道の少ないフジストパターンが得られ、その目的 シル基、カルボン放エステル基が残存しにへくなるの テルを形成し、アルカリ不熔性となる樹脂を用いること うる 2 何の官信基を有し、これが敬により脱水してエス 鋭慮研究を国ねた結果、酸発生剤と酸によりアルカリネ ましい住賃を有するネガ型レジスト組成物を開発すべく 【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の好 30

不溶性になる樹脂とを含有するアルカリ現像可能なネガ 基を有し、これが欧により脱水してエステルを形成する 関フジスト結成物において、(B)成分として、分子内 により殻を発生する化合物と、(B) 殻によりアルカリ 数とするネガ型レジスト組成物を提供するものである。 ことによりアルカリ不溶性となる樹脂を用いたことを物 【0009】すなわち、本苑明は、(A) 放射線の照射 、たがいに反応してエステルを形成しうる2種の官館

đ

酸発生剤の中から適宜選択して用いることができるが、 合物(以下、敵発生剂という)としては、従来化学増幅 ンをアニオンとして合むオニウム塩が好適たある。この 称にアイキラ又はくログン質数アラキラメラモン数イギ 型のネガ型ホトフジメトにおいて使用されている公知の おける(A)成分の放射線の照射により酸を発生する化 【発明の実施の形態】本発明のネガ型レジスト組成物に

> ルヨードニウムやスルホニウムなどやジメチル (4・ヒ の低級アルコキシ基などで価値されていてもよいフェニ などの信頼アルキル基や、メトキシ基、エトキシ基など ル塔、プロピル塔、n・プチル塔、 t e r t・プチル塔 ドロキシナフチル) スルホニウムが好ましく挙げられ オニウム塩のカチオンとしては、例えばメチル甚、エラ

換されたフルオロアルキルスルホン酸イオンが好まし 挽されたフルオロアルキルスルホン殻イオンが好まし と、メルホン粒としての抽皮が落ちることから、皮素数 アルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で開 く、そして、炭素質が長くなるほど、またフッ素化率 1〜5のアルキル甚の水素原子の全部がフッ素原子で置 【0011】一方、アニオンは、炭素数1~10程度の (アルキル甚中のフッ素原子の割合) が小さくなるほ

**「 1 - ブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロ**ヵ は、この(A)成分の飲発生剤は1種用いてもよいし、 2種以上を組み合わせて用いてもよい。 タンスルホネートなどが挙げられる。本発明において のトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロフ **グホネート又はノナフバオログタンスグホネート、トリ** 又はノナフルオロブタンスルホネート、ピス(4・tc エニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネー | ト、ジメチル(4・ヒドロキシナフチル)スルホニウム タンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネー ト、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンス タンスパホネート又はノナフルオロブタンスパホネー 【0012】このようなオニウム塩の例としては、ジフ (4・メチルフェニル) スルホニウムのトリフルオロノ

置すればエステルを形成するための2種の官能基であ ボン酸エステル基の少なへとも一力とを有するものが質 に、ヒドロキシアルキル基と、カルボキシル基及びカル る。このような協励としては、例えば協脂主骨格の回答 甚又はカルボン酸エステルのようなものを意味する。複 エステルを形成しうる2種の官館基とは、例えばカルボ なる樹脂が用いられる。ここでいう、たがいに反応して 水してエステルを形成することによりアルカリ不俗性と ステルを形成しうる2種の官館基を有し、これが前記 は、(B)成分として、分子内に、たがいに反応してエ ン段エステルを形成するための、水段基とカルポキシル 【0013】本発明のネガ型レジスト組成物において (A) 成分の敵殆生剂より発生した酸の作用により、脱

キル) アクリル殻及びa・ (ヒドロキシアルキル) アク は共重合体)、及び(2)(a) a - (ヒドロキシアル れる少なくとも1種のモノマーの瓜合体(単独瓜合体又 シアルキル)アクリル殻アルキルエステルの中から当は (ヒドロキシアルキル) アクリル殷及びa・ (ヒドロキ 【0014】 このような盗屈の窓としては、(1) a・

ļ

ĕ

ましく挙げられる。 ばれる少なくとも1種のモノマーとの共風合体などが好 酸及びエチレン性不飽和カルボン酸エステルの中から道 種のモノァーと、 (b) 他のエチワン佐不包和カルボン リル酸アルキルエステルの中から選ばれる少なくとも1

ロキシアルキル) アクリル殴とo‐ (ヒドロキシアルキ ステルの中から遺ばれる少なくとも 1 種を用いたものが クリル酸アルキルエステル及ぴメタクリル酸アルキルエ ボン殻エステルとして、アクリル殻、メタクリル殻、ア のエチァン在不包和カバボン酸やエチァン在不包和カバ く、また、(2)の非重合体としては、(b)成分の他 ル) アクリル酸アルキルエステルとの共竄合体が好まし

しやすさからヒドロキシエチル基やヒドロキシメチル基 ハキル基が挙げられる。 これらの中でもエステルの形成 ロビル基、ヒドロキシプチル基などの危機ヒドロキシア ステルにおけるヒドロキシアルキル基の倒としては、ヒ 殻やa・(とドロキシアルキル)アクリル殻アルキルエ ドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシブ

場合、エステルを形成するアルコール成分として、安価 チル基、プロピル基、プチル基などの低級アルキル基の である。これらのアルキル基の中で、特にメチル基、エ 素基のものは、耐ドライエッチング性を高めるのに有効 られる。エステル部分のアルキル基が多環式環状炭化水 シル基などの橋かけ型多環式環状炭化水素基などが挙げ 10] ドデシル基、トリシクロ [5. 2. 1. 0\* 0] デ ンチル甚、テトラシクロ [4.4.0.12.6.17. シクロ [2.2.1] ヘプチル基、ボルニル基、アダマ ert・プチル基、アミル基などの応极アルギル基、ビ インプロピル基、ロ・プチル基、sec・ブチル基、 t **ヶ岳の例としては、メチヶ岳、エチヶ岳、プロアヶ岳 ル酸アルキルエステルのアルキルエステル部分のアルキ** で容易に入手しうるものが用いられるので好ましい。

シル基と同様にヒドロキシアルキル基とのエステル化が 【0018】低級アルキルエステルの場合は、カルボキ

(\*

【0015】上記(1)の風合体としては、a・(ヒド

【0016】前記a・ (ヒドロキシアルキル) アクリル

[0017] また、a・(ヒドロキシアルキル) アクリ

化学反応式

特別2000-206694

め、橋がけ型多環式環状故化水素とのエステルを樹脂中 に導入する場合、同時に使用回数にカルボキシル基があ 場合は、そのようなエステル化が起こりにへい。 そのた 起こるが、橋かけ型多環式環状故化水素とのエステルの

20 キシル、オクチルエステルなどのアルキルエステルなど 段、これらの不包和カラボン酸のメチル、エチル、プロ とから、アクリル酸及ぴメタクリル酸のメチル、エチ が挙げられる。また、エステル部分のアルキル基とし ピル、インプロピル、ロ・プチル、インプチル、ロ・ヘ ル、プロピル、n - プチルエステルなどの低級アルキル とができる。これらの中で、安価で容易に入手できるこ 。] デシル基などの協かけ図多環式環状故化水素基を有 アダマンチル基、テトラシクロ [4.4.0.18.6] て、ピシクロ [2.2.1] ヘプチル掲、ボルニル掲、 和カルポン酸エステルの例としては、アクリル酸、メタ 分の他のドチァン在不穏在ガイボン数やドチァン在不包 エステルが好ましい。 するアクリル酸又はメタクリル酸のエステルも用いるこ 12: 10] ドデシル基、トリシクロ〔5: 2: 1: 02: クリス寮、トワイン駅、レトス駅などの片餡竹せるボン 【0019】一方、前記(2)の樹脂における(b)成

いし90:10の範囲、今に50:50ないし85:1 ば、分子内又は分子間でエステルを形成しやすへ、良貞 から誘導される単位との割合は、重量比で20:80な のモノマーから誘導される単位と (b) 成分のモノマー なフジメトパターンが毎のれる。 5の範囲が好ましい。 阿単位の割合が上記範囲にあれ [0020] 前配(2)の樹脂においては、(a) 成分

分子間でエステルを形成する反応について、具体例を単 【0021】次に、この(B) 成分の相周が破の作用に より、分子内で脱水してエステルを形成する反応、及ひ

0022] 前記(1)の単独重合体又は共重合体の場

(イ) 分子内エステル形成

1

ル基、イソプロピル基、ロ・ブチル基、86c・ブチル 基、tort・ブチル基、アミル基などの低級アルキル (式中のRiは水紫原子、メチル基、エチル基、プロピ •] デシル基などの橋かけ型多環式環状炭化水素基であ 払、ピシクロ [2, 2, 1] ヘプチル甚、ボルニル基、 17.10] ドデシル基、トリシクロ [5, 2, 1, 02. アダマンチル基、テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2. 6</sup>.

いてもよい)で示されるように、敵により分子内でエス り、分子内の各尺1は同一であってもよいし、異なって テル化反応を起こし、環状エステルを形成する。 [0023] (ロ) 分子間エステルの形成

化学反応式 [化2]

時間2000-206694 9 9

(ハ) 分子内エステルの形成 化学反応式 [化3] に、酸により分子間でエステル化反応を起こし、エステ (式中のR'は前記と同じ意味をもつ) で示されるよう

[0024] 前記(2)の共血合体の場合

3

に、酸により分子内でエステル化反応を起こし、環状エ (式中のR'は削記と同じ意味をもつ) で示されるよう

\*【0025】 (二) 分予間エステルの形成 化学反応式 (E4)

 $(式中のR^*は前配と同じ意味をもつ)で示されるよう <math>30$  に、酸により分子間でエステル化反応を起こし、エステ

17-

いてもよい。(B)成分の樹脂の質量平均分子量は2. 000~20,000、好ましくは4,000~15, 脂は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用 ルを形成する。本発明においては、この (B) 成分の#

ンの形状や解像性や耐ドライエッチング性を向上させる 成に加えて、(B)成分と(C)成分のエーテル基形成 000735. 目的で、所望により、 (C) 成分として架構剤を含有さ できるが、(B)成分の分子内又は分子開エステル基形 と(B)成分のみで、本ガ型のレジストパターンを形成 【0026】木苑明組成物においては、前記(A)成分

6

ル、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレング

ロキシメチル基で置換した化合物、具体的にはヘキサメ **ルウリルなどのアミノ結合有化合物にホルムアルデヒド** の含酸素粉導体、及び (2) メラミン、アセトグアナミ 基あるいはその両方を有する脂肪族環状段化水類又はそ ヘキサンなどのとドロキシル語又はとドロキシアルキル 福剤は単独で用いてもよいし、2個以上を組み合わせて クリルである。本発明においては、この(C)成分の架 特に好ましいのはテトラキスプトキシメチルグリコール 又はホルムアルデヒドと低級アルコールを反応させ、腱 チル・2・アダマンタノール、1, 4・ジオキサン・ **ラボタナン、シクロヘキサンジメタノープ、3、4、8** 2・ヒドロキシ・5, 6・ピス(ヒドロキシメチル)ノ 知の架橋剤の中から、任意のものを適宜選択して用いる 化学増幅型のネガ型レジストにおいて使用されている公 用いてもよい。 メチルグリコールウリルなどを挙げることができるが、 メトキシメチルグリコールウリル、テトラキスプトキシ メトキシメチルピスメトキシエチレン尿糞、ゲトラキス トキシメチルメラミン、ピスメトキシメチル尿糞、ピス アミノ基の水素原子をヒドロキシメチル甚又は低級アル ン、スソングアナミン、尿素、ドチフン尿素、グリコー 2、3・ジオール、1、3、5・トリヒドロキシシクロ ことができる。この架橋郊の例としては、(1) 2. 3 (又は9) - トリヒドロキシトリシクロデカン、2・メ ・ジヒドロキシ・5・ヒドロキシメチルノルポルナン、 8

> などの慣用されているものを添加含有させることができ めの付加的樹脂、可飽剤、安定剤、着色剤、界面活性剤 住のある添加物、例えばレジスト膜の住館を改良するた

割合で配合するのが好ましい。この量が1重量部未満で は、(B)成分100質量部に対し、1~50質量部の 部の割合で配合するのが好ましい。この最が0、5度量 は架構密度の向上効果が十分に発揮されないし、50重 [0029]また、所望により用いられる (C) 成分 は1~10度最前の割合で配合するのが物に好ましい。 成性及び保存安定性などを考慮すると、この(A)成分 均一な俗波になりにくく、保存安定性が低下する。 像形 郎未満では像形成がなされない。 30重量節を超えると は、(B)成分100萬最節に対し、0.5~30**頁**層 【0028】本苑明組成物においては、側記(A)成分

合するのが特に好ましい。 成すると、この (C) 成分は5~20無義部の割合で配 低下する。架構密度の向上効果及び保存安定性などを考 量郎を超えると均一な榕波となりにくく、保存安定性が 【0030】木発明組成物は、その使用に当たっては上

せることができる。 により、いっそう架領密度を向上させ、レジストパター

【0027】この架橋剤としては特に制限はなく、従来

組合して用いてもよい。

【0031】本発明組成物には、さらに所望により揺和

とができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上 ル・2・ピロリドンなどのアミド系格例などを挙げるこ ルムナミド、N, N・ジメチルナセトアミド、N・メチ ピオン陸エチルなどのエステル類、N, N・ジメチルホ ーテル類:及び乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、 ルコール類及びその誘導体;ジオキサンのような環式エ プチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価ア **ル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノ** ルモノアセテート、あるいはそれらのモノメチルエーテ ト、ジプロピレングリコール又はジプロピレングリコー ピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテー リローグ、ジェチレングリロールモノアセテート、プロ ン、2・ヘアタンなどのケトン位: エチフングリュー チブケャン、ジクロヘギサノン、メチブインアペラケト い。このような俗類の例としては、アセトン、メチルエ 配各成分を溶剤に溶解した溶液の形で用いるのが好まし

酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロ

â 液などを用いて現像処理する。この形成方法でマスクバ でこれを現像液、例えば1~10度量%テトラメチルア 露光装置などにより、Arドエキシャレーザー光などを で数布し、乾燥して感光層を形成させ、これに柏小校郎 支持体上に、腹レジスト組成物の溶液をスピンナーなど るが、好適に行うには、虫ずシリョンウェーへのような ンモニウムヒドロキシド水熔液のようなアルカリ性水熔 所望のマスクパターンを介して照射し、加熱する。 次い トフジスト技術のフジストパターン形成方法が用いられ 【0032】本発明組成物の使用方法としては従来のホ

型レジストが適用されている各種基板、例えばシリコン 物が適用される基板としては特に制限はなく、 従来ネガ シリコンウェーベ、ガラス基版などのいずれでもよい。 ウエーハ、有機系又は無機系の反射助止機が設けられた [0034] 【0033】本発明の化学増幅型のネガ型レジスト組成

ターンに忠実な回像を得ることができる。

ö 明性が高く、高解像性を有するとともに、膨調がなく、 増橋型であって、A r l エキシャワーザー光に対して過 【短明の効果】本処明のネガ型レジスト組成物は、化学 €

特別2000-206694

-8-

9

**いつ断固形状が垂直なレジストパターンを形成することにままえ** 

[0035]

[異雄例] 次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら現定されるものではない。

[0036] 製造例1

a・ (ヒドロキンメチル) アクリル酸エチル単週瓜合体 (瓜合体1) の製造 a・(ヒドロキシメダル) アクリル数エチル32. 58 (10. 25ml) をテトラヒドロフラン2008に辞解し、反応関始剤としてアンピスインプチロニトリル1. 628を加え、70℃で3時間蛋合反応させた。反応は7後、反応物をn・ヘブタン1リットル中に注加して面合体を指出させる操作を2回繰り返した。このようにして得られた面合体を超過下球球圧的場した。このようにして、a・(ヒドロキシメチル) アクリル数エテル単独国合体を得た。この国合体の収量は20. 58であり、11世平均分子量は12500で、分数度は2.1で

[0037]製造例2

a - (ヒドロキシメチル) アクリル酸とa - (ヒドロキシメチル) アクリル酸エチルとの共直合体 (重合体2) - のmix

a・(ヒドロキシメチル) アクリル酸5. 18 (0. 0 5モル、全モノマーに対するモル%は20モル%) 及びa・(ヒドロキシメチル) アクリル酸エチル26. 08 (0. 20モル、全モノマーに対するモル%は80モル%) をテトラヒドロフラン200に溶解し、反応開始 剤としてアンピスインプチロニトリル1 62度加加とて10分で3時間自身の方式させた。初ら計す、反応計算、反応的からをかっ、一つグシ11ツトル中には加して自合体を背出させる操作を2回線り返した。初られた共血合体を強狙下で域圧低線した。このようにして、a・(ヒドロキンメチル) アクリル酸エチルとの共国合体を収集によってもの共口合体を収集によってある。(ヒドロキンメチル) アクリル酸エチルとの共口合体を観光。この共口合体の収集によってあるの。

[0038] 製造例3 a・(ヒドロキンメチル) アクリル数エチルとメタクリ ル砂との共正合体 (国合体3) の製造 a・ (ヒドロキシメチル) アクリル酸エチル26.08 (0.2 モル、全モノマーに対するモル%は80モル %) 及びメタクリル餃4.3g (0.05モル、全モノ マーに対するモル%は20モル%) をテトラヒドロフラ ン200gに溶解し、反応開始剤としてアンピスインブ チロニトリル1.62gを加え、70℃で3時間面合反 応させた。反応終了後、反応物をn・ヘブタン1リット ル中に注加して血合体をが出させる験件を2回繰り返し

うにして、a・(ヒドロキシメチル)アクリル酸エチルとメタクリル酸との共重合体を得た。この共正合体の収鑑は19.0gであり、重量平均分子費は15500で、分散度は1.9であった。

[0039] 製造例4

a - (ヒドロキンメチル) アクリル数エチルとメタクリル数カルポキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1\*・5. 1・1・1] ドデシルエステルとの共正合体(正合体4)の

製造例3において、メタクリル散4.3gの代わりに、

9

In the second se

で扱わされるメタクリル酸カルポキシテトラシタロ [4.4,0,1<sup>1.6</sup>,1<sup>1.10</sup>]ドデシルエステル1 4.5g(0.05モル)を用いた以外は、顕造例3と同様にして、a・(ヒドロキンメテル)アクリル酸エチルと上配化合物との共正合体を得た。この共正合体の収益は20,2gであり、重量平均分子量は14000で、分散度は1.8であった。

レジストパターンでもった。

[0043] 玻描阅2

[0040] 比較製造例1

メタクリル酸ヒドロキシエチル26.0g (0, 2モル、金モノマーに対するモル%は80モル%) 及びメタクリル酸4.3g (0, 05モル、全モノマーに対するモル%は120モル%) をテトラヒドロフラン200gに路解し、反応関始剤としてアンピスインプチロニトリル1.62gを加え、70℃で3時間重合反応させた。反応特を1.7gが8n-ヘブタン1リットル中に注加して重合体を近日では正年級した。このようにして、メタクリル酸とドロキシエチルとメタクリル酸との異であり、重量平均分子量は11000gを30、10gであり、11000gを30、11000gを30、11000gを30。11000gを30000gを3000gを3000gを30000gを3000gを3000gを30000gを30000gを30000gを30000gを30000gを30000gを30000gを30000gを30000gを30000gを30000gを30000gを30000gを300000gを300000gを300000gを3000000

の収益は20.0gであり、単重半処分子重は1.0で、分散度は1.75であった。 | [0041] 比較毀造例2

9

メタクリル酸ヒドロキシエチルとメタクリル酸カルボキシテトラシクロ [4, 4, 0, 1<sup>1, 6</sup>, 1<sup>1, 10</sup>]ドデシルエステルとの共宜合体(国合体6)の製造比較製造例1において、メタクリル酸4、3gの代わりに、メタクリル酸カルボキシテトラシクロ [4, 4,

1º・6. 1º・10] ドデシルエステル14. 5 g
 (0. 05モル)を用いた以外は、比較製造例1と同様30 にして、メタクリル酸1ドロキシエチルと上配化合物と

た。得られた共重合体を室温下で減圧乾燥した。このよ

の共正合体を得た。この共正合体の収量は14.0gであり、近量平均分子量は1600で、分散度は2.0であった。

[0042] 東施約1

3 重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテル6 70 近量部に溶解してネガ型レジスト容液を得た。次い エーハ上に位布し、ホットプレート上で120℃で90 93nm) を選択的に照射したのち、150℃、30分 メチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で65秒間ペド ル現像し、30秒間水洗して乾燥した。このような操作 で0. 50μmのレジストパターンが形成され、その際 型電子顕微鏡)写真により観察したところ、脳頭のない 以造例1で得た重合体(重合体1)100重量部、トリ フェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート で、このレジスト格液をスピンナーを用いてシリコンウ 秒間角線 (ブリペーク) することにより、膜厚0.5μ 関加熱 (PEB) 処理し、次いで2.38重量%テトラ また、そのレジストパターンの斯面形状をSEM (走査 (ゴコン社財) により、ArFHキシをレーザー光(1 mのレジスト層を形成した。次いで、ArF蘇光装屋 の臨光時間を感度としてm]/cm; (エネルギー型) 単位で過応したところ、100mJ/cm<sup>2</sup>であった。

実施例1において、重合体1を両型の組合体2に代えた以外は実施例1と両様にして本が型レジスト部液を閲覧し、次いで実施例1と両様な条件でレジストバターンを形成した。このような操作で0、40μmのレジストバターンが形成され、その頭の螺が時間を超度として加リイェm\*(エネルギー量)単位で測定したところ、70 30 mJ/cm\*であった。また、そのレジストバターンの断面形状を2EM(桂登覧中超数数)写真により観察したところ、認問のないレジストバターンであった。

契施例1において、銀合体1を同量の組合体3に代えた 以外1実施例1と同様にしてネが型レジスト語液を開設 し、次いで実施例1と同様な条件でレジストパターンを 形成した。このような操作で0、30μmのレジストパ ターンが形成され、その際の競光時間を概定としてm J / cm (エネルギー重)単位で設定したところ、68 m J / cm であった。また、そのレジストパターンの 断面形状を3EM (走登型電子顕微鏡)写真により提発 したところ、膨関のないレジストパターンであった。

実施的1において、さらに梁碌舞としてテトラキスメトキシメチルグリコールウリルを10四番的配合してキガ盟レンスト溶液を照製し、次いで実施的1においてプリペークを100℃、90秒間、PEBを120℃、90秒間とした以外は回線な条件でレジストパターンを形成した。このような操作で0、30mmのレジストパター

0gで ンが形成され、その際の路水時間を段度としてmJ/c (2.0 m³ (エネルギー量)単位で指定したところ、90mJ /cm²であった。また、そのレジストパターンの所面 形状をSEM (非差型電子超微鏡) 写真により磁裂した

[0046] 玻焰倒5

ところ、豚剤のない台形状のレジストパターンでもっ

収縮例2において、さらに突縮剤としてテトラキスメトキシメチルグリコールウリルを10 面重的配合してネガ型レジスト的液を腐毀し、吹いで実施図2においてブリペークを100℃、90秒間、PEBを120℃、90秒間とした以外は回路な条件でレジストパケーンを形成した。このような操作で0.20μmのレジストパケーンが形成され、その数の鏡光時間を危促として加」/。m\*(エネルギー盤)単位で認定したところ、40m」/cm\*であった。また、そのレジストパケーンの所面形状を5EM(走空型電子部数組)写真により数弱したところ。即間のない語道なレジストパケーンである。

英雄的3において、さらに架協和としてテトラキスメトキンメチルグリコールウリルを10重面配合してオガ盟レジスト溶液を開製し、及いで実施例3においてブリベーを10ので、90秒間、PEBを12ので、90秒間とした以外は同様な条件でレジストバターンを形成した。このような操作で0、18 μ m のレジストバター、ンが形成され、その際の数光時間を成度としてm J / c m\*でかった。また、そのレジストバターンの断面・/ c m\*でかった。また、そのレジストバターンの断面・形状をSEM(在空間な行動が間)写真により影響したところ、40 m J・/ c m\*でかった。また、そのレジストバターンの断面・形状をSEM(在空間な行動が位)の東京によりが高い。

2

[0048] 玻璃图7

実施的1において、国合体1を同国の国合体4に代え、さらに梁協群としてテトラキスメトキンメテルグリコールクリルを10回面部配合した以外は実施的1と同窓にしてネが型レジスト溶液を開設し、次いで契結例4と回線な条件でレジストペターンを形成した。このような政権で0.20mmのレジストペターンが形成され、その数の臨光時間を感度としてnJ/cmm(エネルルー

Modalinatesecolumi)に言ってディーを、単位で図定したところ、35mj/cmiやかった。また、そのアジストパケーンの所面形状を35M(建立型電子顕微数)・9英により観路したといろ、題語のないアジストパケーンであった。

【0049】 契結例8 関連例1で移た置合体100面盘的、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルポネート3面盘的及びデトラキスプトキシメチルグリコールウリル10面直的をプロピレングリコールモノメチルエーテル500面書部に路線してオガ盟レジスト溶液を抑た。次に、このア

-10-

ジスト格徴をスピンナーを用いてシリコンウエーハ上に

3

 $\widehat{\Xi}$ 

特別2000-206694

し、次いで、2.38位量%テトラメチルアンモニウム 製) により、ArFエキシャレーザー (193nm) を 増布し、ポット人フート上で100℃で90秒間乾燥 より観察したところ、脚湖のない垂直性の極めて高い良 ろ、32mJ/cm²であった。また、そのレジストパ してm J / c m² (エネルギー収) 単位な阅信したとい ジストパターンが形成され、その間の概光時間を感度と 水狢して乾燥した。このような豪存での、20μmのフ ヒドロギシド水俗波で65秒間パドル現像し、30秒間 **通択的に照射したのち、120℃、90秒開PEB処理** スト層を形成した。次いで、ArF成光装置(ニョン社 好なフジストパターンであらた。 ターンの断面形状をSEM(走査型電子顕微鏡)写真に (プフペーク) +ないとにより、威暴の・5 x mのアジ 0

祭したところ、勝潤した上にレジストパターンがつなが 以外は実施例1と同様にしてネガ型レジスト格波を関数 形成した。このような操作の得られたレジストパターン 実施例1において、重合体1を同量の頂合体5に代えた ったものであった。 の断面形状やSEM(治療型電子駅策略)写真により観 20 た。また、そのフジストパターンの断面形状をSEM し、次いて実施図1と同様な条件でレジストパターンを

出た不良なレジストパターンであった。 **祭したところ、膨潤したレジストトップ部分が横に突き** m J / cmi であった。しかし、そのレジストパターン 形成した。このような操作でO. 18 μmのレジストバ 以外は実施例4と同様にしてホガ型レジスト格液を開製 の断面形状をSEM(走査型電子顕微鏡)写真により観 ターンが形成され、その際の腐光時間を感度としてm J し、次いて実施例4と同様な条件でレジストパターンを 奥施例4において、重合作1を同量の重合体5に代えた /cm? (エネルギー量) 単位で測定したところ、50

**攻施例1において、重合体1を同量の亙合体6に代え、** 作で0.25 μ mのレジストパターンが形成され、その 母な条件でレジストパターンを形成した。 このような協 ルウリルを10重量部配合した以外は実施例1と同様に 際の館光時間を感度としてm J / c m²(エネパギー してオガ型レジスト溶液を関製し、次いで実施例4と同 さらに保協剤としてテトラキスメトキシメチルグリコー 量) 単位で研定したところ、70m J/cm²であっ [0052] 比較例3

【0050】 共数到1

したフジストバターンためった。 (赴査型電子顕微鏡) 写真により観察したところ、膨和

レロントページの概念

[0051] 比較例2

(72) 税明省 藤村 悟史 种奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東 京応化工業株式会社内

Fターム(参考) 211025 AA00 AA01 AA02 AA03 AB16 CB13 CB14 CB41 CB43 CB45 ACO4 ACO8 ADO1 BEO0 BEO7 CB52 CC17